

N° 702.357



Classification Internationale :
2087
Brevet mis en lecture le :
17-2-1968

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

## BREVET D'INVENTION

Le Ministre des Affaires Économiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention ;*

*Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle ;*

*Vu le procès-verbal dressé le 7 août 1967 à 14 h. 40*

*au Service de la Propriété industrielle ;*

### ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite: BADISCHE ANILIN-& SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,  
Ludwigshafen am Rhein (Allemagne),  
repr. par les Bureaux Vanders Haeghen à Bruxelles,

un Brevet d'invention pour : Procédé de préparation de copolymères du trioxane,

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet déposée en Allemagne (République Fédérale) le 6 août 1966, n° B 98 376.

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeure joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 7 février 1968.

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur Général,

J. HAMELS.

702357

O.Z. 24 403

B 45 749

TO.

MEMOIRE DESCRIPTIF

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

formée par la société dite:

BADISCHE ANILIN-& SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT

pour:

" Procédé de préparation de copolymères du trioxanne".

-----

Priorité d'une demande de brevet déposée en République  
Fédérale allemande le 6 août 1966 sous le n° B 88 376.

-----

OZ 24.403

B. 45.749

La présente invention concerne la préparation de copolymères de trioxanne et de 1 à 10 % en poids d'un composé cationiquement copolymérisable en présence de trifluorure de bore ou de ses étherates.

Il est connu de polymériser du trioxanne, éventuellement mélangé avec d'autres composés copolymérisables avec le trioxanne tels que des éthers cycliques et des acétals cycliques, en particulier des formals cycliques tels que le dioxolane-1,3 ou le butylènedioxyméthane, en présence de catalyseurs cationiquement actifs tels que le trifluorure de bore et ses complexes d'addition de composés oxygénés organiques tels que des éthers et des esters ou des produits d'addition de trifluorure de bore à des polyacétals ou des tétrafluoroborates de cationium ou d'halogène.

Ces catalyseurs sont en général tellement actifs que l'on obtient avec eux une polymérisation instantanée du trioxanne. Cela rend difficile l'établissement d'un mélange homogène du catalyseur avec le ou les monomères avant qu'une polymérisation ait lieu. Cela entraîne un manque d'homogénéité des propriétés du polymère résultant. C'est pourquoi on a déjà utilisé des catalyseurs semblables à activité affaiblie, mais ceux-ci ne peuvent pas être préparés de manière simple. Un autre procédé connu de réduction de l'activité des catalyseurs ou d'amélioration de leur miscibilité avec les monomères est leur dilution avec des solvants organiques inertes tels que le

benzène, le cyclohexane ou le chlorure d'éthylène. Cette utilisation de ces solvants rend cependant nécessaire de les soumettre à une purification minutieuse et de les rendre anhydres, ce qui est compliqué. La récupération des solvants à partir du polymère est en outre pratiquement impossible.

Or on a trouvé que l'on peut préparer avantageusement des copolymères du trioxanne par polymérisation dans la masse de trioxanne et de 1 à 10 % en poids, par rapport au trioxanne, d'un composé cyclique cationiquement copolymérisable avec le trioxanne en présence de trifluorure de bore, en utilisant le trifluorure de bore dissous dans un composé cyclique copolymérisable avec le trioxanne. On utilise de préférence le trifluorure de bore dissous dans des formals cycliques et en particulier dans le dioxolane-1,3.

Le procédé selon l'invention évite une préparation séparée et souvent coûteuse d'un catalyseur de plus faible activité ainsi qu'une purification et un séchage minutieux du solvant éventuellement utilisé pour le catalyseur. Un autre avantage du procédé est que les comonomères contenant le catalyseur, tels que le dioxolane-1,3 contenant du trifluorure de bore ou un étherate de trifluorure de bore conviennent particulièrement pour la polymérisation dans la masse du trioxanne. Il est facile de mélanger intensément ces solutions contenant du fluorure de bore avec le trioxanne à polymériser. La copolymérisation consécutive conduit à des copolymères de poids moléculaire élevé, de stabilité thermique élevée et de bonne aptitude à la transformation ultérieure.

Les comonomères servant comme solvant contiennent avantageusement 0,001 à 1 % en poids de trifluorure de bore ou la quantité correspondante d'étherates de trifluorure de bore.

On utilise les solutions avantageusement en quantités telles que leur participation au mélange de départ à polymériser s'élève jusqu'à 10 % en poids, avantageusement, de 1 à 5 % en poids. Comme éthers de trifluorure de bore, on peut envisager en particulier ceux dérivés d'éthers dialcoyliques comportant par groupe alcoyle 2 à 8 atomes de carbone.

Les solutions du trifluorure de bore ou des éthers de trifluorure de bore dans les composés copolymérisables avec le trioxanne, dans ce que l'on appelle les comonomères, par exemple dans le dioxalane-1,3, sont stables pendant des temps prolongés à la température ordinaire.

On prépare avantageusement la solution de catalyseur en introduisant le trifluorure de bore gazeux ou son étherate de façon continue ou discontinue, en refroidissant, dans le monomère copolymérisable avec le trioxanne. Les températures du monomère servant comme solvant se trouvent pendant cette opération avantageusement comprise entre environ  $-20^{\circ}$  et  $+25^{\circ}\text{C}$ , plus avantageusement encore entre  $0^{\circ}$  et  $15^{\circ}\text{C}$  et dépendent de la tendance à la polymérisation du comonomère contenant le catalyseur et du laps de temps envisagé entre la préparation et l'utilisation de la solution du catalyseur dans le comonomère.

Un comonomère particulièrement approprié pour la copolymérisation avec le trioxanne selon l'invention est le dioxolane-1,3. Conviennent aussi d'autres éthers cycliques copolymérisables avec le trioxanne et en particulier des formals cycliques comportant au moins deux atomes de carbone nucléaires voisins et 3 à 8 et en particulier 5 à 8 atomes nucléaires tels que le dioxanne-1,3 ou en particulier le butylènedioxyméthane, dans la mesure où ils forment aux températures mentionnées des solutions contenant du trifluorure de bore ou de l'étherate de trifluorure de bore.

On peut effectuer la copolymérisation du trioxanne en discontinu ou en continu, en ajoutant au trioxanne un ou éventuellement plusieurs comonomères cationiquement polymérisables, dont au moins un contient le catalyseur contenant du trifluorure de bore en solution, et en polymérisant ensuite dans la masse, de la manière par ailleurs usuelle, à des températures comprises entre 60° et 120°C, avantageusement entre 60° et 80°C.

On débarrasse ensuite avantageusement le polymère brut, obtenu de manière en soi usuelle, du catalyseur et des monomères résiduels par lavage à l'eau ou avec des solvants hydratés additionnés de substances de réaction basique ou on le traite d'une autre manière en soi connue.

Les copolymères du trioxanne préparés selon l'invention conviennent pour la préparation, par exemple, de pièces moulées pour usages industriels.

Les parties et les pourcentages indiqués dans les exemples sont des unités de poids. Les indices K indiqués sont déterminés selon la méthode de H. Fikentscher, Cellulosechemie 13 (1932), page 58.

#### Exemple 1

Dans 400 parties de dioxolane-1,3, on introduit, à -10°C, 500 parties de fluorure de bore gazeux. (La solution du catalyseur dans le comonomère reste, encore jusqu'à 4 heures après la préparation, bien apte à la copolymérisation avec le trioxanne). A 97 parties de trioxanne, on ajoute, à une température de 62°C, en agitant, 3 parties du dioxolane contenant du fluorure de bore. Quelques secondes après la fin de l'addition, on obtient un bloc qui n'a plus de fluidité. Le polymère est broyé et chauffé pendant 1 heure à ébullition dans une solution hydrométhanolique additionnée d'un peu d'alcali. Puis le produit

est séché à 80°C dans l'étuve à vide. On obtient 88 parties de polymère, ce qui correspond à un rendement de 88 % par rapport à la somme des monomères mis en oeuvre. On ajoute au polymère brut 0,2 partie d'un produit de condensation de diméthyloliso-phthalatamide et d'éthylène-urée. Dans un courant d'azote à 220°, la perte de poids de ce polymère brut (non passé par une extrudeuse en vue de l'élimination de fractions instables) est de 3 % par heure.

#### Exemple 2

Dans 400 parties de dioxolane, on introduit, à +20° 250 parties de trifluorure de bore.

A 194 parties de trioxanne fondu, on ajoute, en agitant, 6 parties du dioxolane contenant du fluorure de bore. A peu près 10 secondes après cette incorporation, on obtient un bloc solide. Le polymère est ensuite traité comme décrit dans l'exemple 1. Le rendement en copolymère est de 175 parties, correspondant à 88 %. La perte de poids du copolymère dans le courant d'azote à 220°C est de 2,3 % par heure.

#### Exemple 3

Dans 100 parties de dioxolane, on introduit 1 partie de trifluorure de bore gazeux. Puis, à un mélange de 95 parties de trioxanne fondu et de 4 parties de dioxolane-1,3, on ajoute 1 partie du dioxolane contenant du fluorure de bore. La polymérisation commence peu de temps après. Le traitement du polymère s'effectue comme décrit dans l'exemple 1. Le rendement est de 93 %. La perte de poids dans le courant d'azote à 220°C s'élève à 2,8 % par heure.

#### Exemple 4

Dans 500 parties de dioxolane-1,3, on délaie à la température ordinaire 1,3 partie d'éthérate n-dibutylique de

trifluorure de bore. (Cette solution de catalyseur dans du comonomère conservée à température ordinaire ne présente/encore après 4 heures aucune augmentation de la viscosité).

A 97 parties de trioxanne, on ajoute, à une température de 62°C, en agitant, 3 parties de dioxolane contenant de l'éthérate n-dibutylique de trifluorure de bore. Après peu de temps, on obtient un bloc de polymère qui n'a plus de fluidité. Après un temps de polymérisation total de 30 minutes, le polymère est broyé et chauffé à ébullition pendant une heure dans une solution hydrométhanolique additionnée d'un peu d'alcali. Puis le produit est séché dans le vide à 80°C. On obtient 89,5 parties de copolymère, ce qui correspond à 89,5 % de rendement, par rapport à la somme des monomères mis en oeuvre. On incorpore au polymère brut 0,2 partie d'un produit de condensation de diméthylolisophtalamide et d'éthylène-urée. La perte de poids du polymère brut stabilisé (non décomposé thermiquement en vue de l'élimination de fractions instables) s'élève, après 60 minutes de chauffage à 222°C dans un courant d'azote, à 1,8 %.

L'indice K mesuré dans un mélange de phénol et d'o-dichlorobenzène est de 110.

#### Exemple 5

Dans 5.000 parties de dioxolane-1,3, on introduit en agitant, à 20°C, 10 parties d'éthérate diéthylique de trifluorure de bore.

A 4.000 parties de trioxanne et 4 parties de méthylol, on ajoute, à une température de 62°C, en agitant rapidement, 110 parties de dioxolane contenant de l'éthérate diéthylique de trifluorure de bore. Peu de temps après cette incorporation, on obtient un bloc de polymère qui n'a plus de fluidité. Après un temps de polymérisation total de 20 minutes, le polymère est



traité comme décrit dans l'exemple 4. On obtient 3.600 parties de copolymère, ce qui correspond à un rendement de 87,5 %, rapporté à la somme des monomères mis en oeuvre. La perte de poids du copolymère, après 60 minutes de chauffage à 222°C dans le courant d'azote, s'élève à 2%.

L'indice K mesuré dans un mélange de phénol et d'o-dichlorobenzène est de 76,5.

#### Exemple 6

Dans 1.000 parties de dioxolane-1,3, on incorpore à 10°C, en agitant, 6 parties d'éthérate n-dibutylique de trifluorure de bore.

A 4.000 parties de trioxanne fondu, on ajoute, en brassant bien, 80 parties de dioxolane contenant de l'éthérate n-dibutylique de trifluorure de bore. Après un temps de polymérisation total de 30 minutes, on traite le bloc de polymère comme décrit dans l'exemple 4. On obtient 3.690 parties de copolymère, ce qui correspond à un rendement de 90 %, rapporté à la somme des monomères mis en oeuvre. Après 60 minutes de chauffage à 222°C dans le courant d'azote, la perte de poids du copolymère s'élève à 2,5 %.

L'indice K du copolymère mesuré dans un mélange de phénol et d'o-dichlorobenzène est de 105.

#### Exemple 7

Dans 1.000 parties de butylènedioxyméthane-1,4, on introduit, en agitant à 10°C, 4 parties d'éthérate n-dibutylique de trifluorure de bore.

A 960 parties de trioxanne, on ajoute, à environ 65°C, en agitant, 40 parties de butylènedioxyméthane contenant de l'éthérate n-dibutylique de trifluorure de bore. A peu près

15 secondes après cette incorporation, il se forme un bloc de polymère qui n'a plus de fluidité et que l'on traite ensuite comme décrit dans l'exemple 4. Le rendement en copolymère est de 850 parties, ce qui correspond à 85%, rapporté à la somme de monomères mis en oeuvre. Après 60 minutes de chauffage à 222°C dans le courant d'azote, la perte de poids du copolymère s'élève à 3,2 %.

L'indice K du copolymère est de 101.

#### REVENDICATIONS.

1.- Procédé de préparation de copolymères du trioxanne par polymérisation dans la masse du trioxanne et de 1 à 10 % en poids, rapporté au trioxanne, d'un composé cyclique cationiquement copolymérisable avec le trioxanne en présence de trifluorure de bore, caractérisé en ce que l'on utilise le trifluorure de bore sous forme de solution dans le composé cyclique copolymérisable.

2.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise le trifluorure de bore sous forme de solution dans le composé cyclique copolymérisable.

3.- Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que, comme composé cyclique copolymérisable, on utilise un formal cyclique comportant au moins deux atomes de carbone nucléaires voisins et 5 à 8 atomes nucléaires.

BRUXELLES, le 7 juin 1967

P. Pour P. Decker

J. J. J. J.

A. J. J. J.

P. J. J. J. HAEGHEN